

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Process for the preparation of disazo compounds.

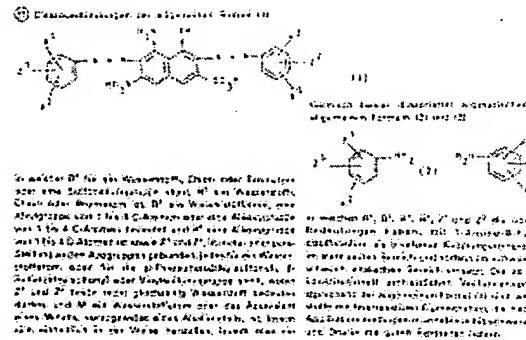
Patent number: EP0063276
Publication date: 1982-10-27
Inventor: FASS RUDOLF; HOYER ERNST DR
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
 - international: C09B62/513
 - european: C09B62/513
Application number: EP19820102762 19820401
Priority number(s): DE19813113885 19810407

Also published as
 JP571770
 DE311388
 EP006327

Cited documents:
 DE960534
 JP720143

Abstract of EP0063276

1. A process for the preparation of disazo compounds of the general formula (1) see diagramm : EP0063276,P12,F4 in which R**1 denotes a hydrogen atom, a chlorine or bromine atom or a sulfo group, R**2 is a hydrogen atom or a chlorine or bromine atom, R**3 represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 4 C-atoms or an alkoxy group having 1 to 4 C-atoms and R**4 denotes an alkoxy group having 1 to 4 C-atoms and Z**1 and Z**2 are each bonded in the benzene nucleus in the meta- or para-position relative to the azo group and each represents a hydrogen atom, the beta-thiosulfatoethylsulfonyl group, the vinylsulfonyl group or the beta-sulfatoethylsulfonyl group, and Z**1 and Z**2 can be identical to or different from one another, but with the proviso that they do not both represent a hydrogen atom at the same time, and M represents a hydrogen atom or the equivalent of a metal, and the formula moieties R**1 , R**2 , R**3 , R**4 and M are identical to or different from one another and also identical to or different from Z**1 and Z**2 , characterized by that a mixture of two diazotized aromatic amines of the general formulae (2) and (3) see diagramm : EP0063276,P12,F5 see diagramm : EP0063276,P12,F6 in which R**1 , R**2 , R**3 , R**4 , Z**1 and Z**2 have the abovementioned meanings, are reacted with a coupling component of the general formula (4) see diagramm : EP0063276,P12,F7 in which M has the abovementioned meaning, first in a strongly acid range and then in a weakly acid to weakly alkaline range.





CM 2495L



Europäisches Patentamt

(19)

European Patent Office

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 063 276

Office européen des brevets

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82102762.0

(51) Int. Cl.³: C 09 B 62/513

(22) Anmeldetag: 01.04.82

(30) Priorität: 07.04.81 DE 3113885

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.10.82 Patentblatt 82/43

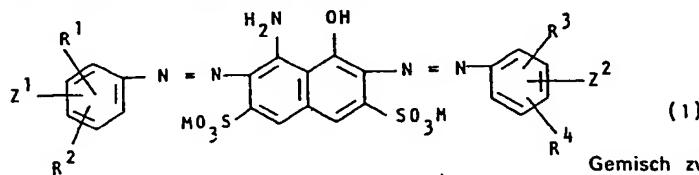
(72) Erfinder: Hoyer, Ernst, Dr.
Eptingweg 3
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

(72) Erfinder: Fass, Rudolf
Memelstrasse 28
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

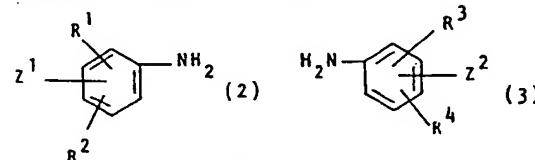
(54) Verfahren zur Herstellung von Disazoverbindungen.

(57) Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1)



(1)

Gemisch zweier diazotierter aromatischer Amine der allgemeinen Formeln (2) und (3)



in welchen R¹, R², R³, R⁴, Z¹ und Z² die obengenannten Bedeutungen haben, mit 1-Amino-8-hydroxy-3,6-disulfinsäure als bivalenter Kupplungskomponente zuerst im stark sauren Bereich und sodann im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich umgesetzt. Die so erhältlichen, konstitutionell einheitlichen Verfahrensprodukte entsprechend der allgemeinen Formel (1) sind wertvolle Farbstoffe mit faseraktiven Eigenschaften, die nach bekannten Applikationsmethoden marineblaue bis schwarze Färbungen und Drucke mit guten Echtheiten liefern.

276 A2

in welcher R¹ für ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom oder eine Sulfonsäuregruppe steht, R² ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom ist, R³ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet und R⁴ eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen ist sowie Z¹ und Z², in meta- oder para-Stellung zu den Azogruppen gebunden, jedes für ein Wasserstoffatom oder für die β-Thiosulfatoäthylsulfonyl-, β-Sulfatoäthylsulfonyl oder Vinylsulfonylgruppe steht, wobei Z¹ und Z² beide nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten dürfen, und M ein Wasserstoffatom oder das Äquivalent eines Metalls, vorzugsweise eines Alkalimetalls, ist, lassen sich einheitlich in der Weise herstellen, indem man ein

Verfahren zur Herstellung von Disazoverbindungen

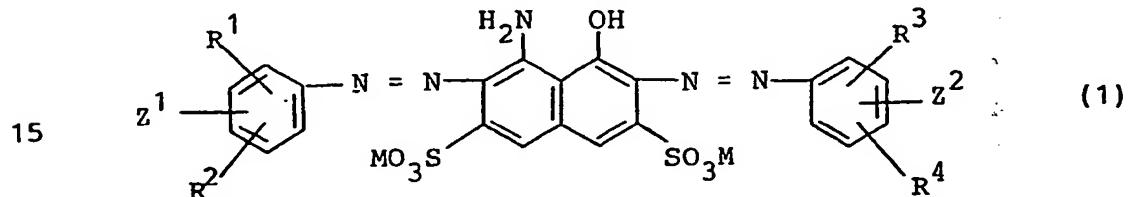
Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der Synthese von Disazofarbstoffen.

- Aus der Literatur sind Disazoverbindungen aus zwei Diazo-
- 5 komponenten und einer bivalenten Kupplungskomponente be-
kannt, deren bivalente Kupplungskomponente die 1-Amino-8-
hydroxy-3,6-disulfonsäure ist und deren eine oder beide
Diazokomponenten eine β -Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe oder
Vinylsulfonyl-Gruppe als faserreaktive Reste enthalten. Sie
- 10 werden durch zweiseitiges Ankuppeln von 1-Amino-8-hydroxy-
3,6-disulfonsäure mit zwei aromatischen Aminen als Diazo-
komponenten, von denen mindestens eine einen der obengenan-
ten faserreaktiven Reste enthält, hergestellt, und zwar auf
die Weise, daß zuerst eine dieser Diazokomponenten im stär-
15 ker sauren Bereich auf diese Kupplungskomponente gekuppelt
wird und die erhaltene Monoazoverbindung unter Zugabe der
zweiten Diazokomponente im schwach sauren bis schwach alka-
lischem Bereich mit der zweiten Diazokomponente zur Disazo-
verbindung gekuppelt wird. In allen diesen Fällen werden
20 somit die Kupplungen stufenweise nacheinander durchgeführt.
Bei dieser zweifachen, stufenweisen Kupplung wird im ersten
Kupplungsschritt die erste Azobrücke in ortho-Stellung zur
Aminogruppe der Kupplungskomponente eingeführt und an-
schließend in diese Monoazoverbindung die zweite Azogruppe
25 in ortho-Stellung zur Hydroxygruppe der Kupplungskomponente.
Solche Synthesen der zweifachen, stufenweisen Kupplung zur
Herstellung von Disazoverbindungen sind aus der deutschen
Offenlegungsschrift 16 44 198, der deutschen Patentschrift
960 534 und den japanischen Patentbekanntmachungen
30 Sho-43-15229 und Sho-47-14348 bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß man überraschenderweise solche
Disazoverbindungen mit bestimmter Konstitution und mit
sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften und sehr

guten Echtheitseigenschaften ebenfalls erhält, wenn man zur Synthese dieser bestimmten Disazoverbindungen die Diazoniumsalze der beiden als Ausgangsverbindungen dienen-
 den Diazokomponenten und die als Ausgangsverbindung dienen-
 5 de bivalente Kupplungskomponente nicht stufenweise ein- und miteinander umsetzt, sondern im Gemisch miteinander kuppelt.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb ein Verfahren
 10 zur Herstellung von Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1)

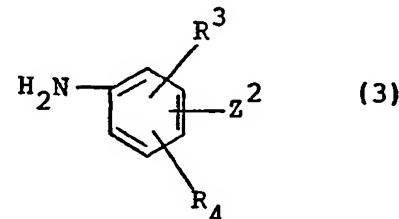
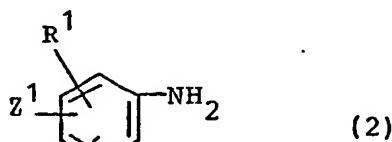


in welcher R¹ ein Wasserstoffatom, ein Chlor- oder Bromatom
 20 oder eine Sulfogruppe bedeutet, R² ein Wasserstoffatom oder ein Chlor- oder ein Bromatom ist, R³ für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Äthyl- und bevorzugt die Methylgruppe, oder für eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Äthoxy- und bevorzugt die
 25 Methoxygruppe, steht und R⁴ eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Äthoxy- und bevorzugt die Methoxygruppe, bedeutet sowie Z¹ und Z² jedes im Benzolkern in meta- oder para-Stellung zur Azogruppe gebunden ist und jedes für ein Wasserstoffatom oder die β -Thiosulfatoäthylsulfonyl-Gruppe
 30 (entsprechend der Formel $-\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-SO}_3\text{M}$ mit M der nachstehend angegebenen Bedeutung) oder für die Vinylsulfonyl-Gruppe oder für die β -Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe (entsprechend der Formel $-\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3\text{M}$ mit M der nachstehend angegebenen Bedeutung) steht, wobei Z¹ und Z² beide
 35 zueinander gleich oder voneinander verschieden sein können,

jedoch mit der Maßgabe, daß beide nicht gleichzeitig für ein Wasserstoffatom stehen, und M ein Wasserstoffatom oder das Äquivalent eines Metalls, vorzugsweise eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, wie insbesondere des Natriums,

- 5 Kaliums und Calciums, darstellt und die Formelreste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und M zueinander gleich oder voneinander verschieden sowie zu z^1 und z^2 gleich oder zueinander verschieden sind, indem man ein Gemisch zweier diazotierter aromatischer Amine der allgemeinen Formeln (2) und (3)

10

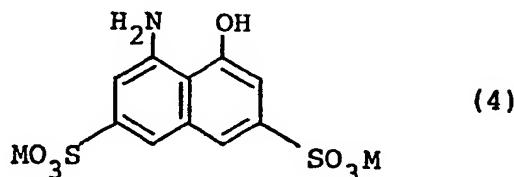


15

in welchen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , z^1 und z^2 die obengenannten Bedeutungen haben, mit einer Kupplungskomponente der allge-

20 meinen Formel (4)

25



mit M der obengenannten Bedeutung zuerst im stark sauren Bereich und sodann im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt mit etwa äqui-

30 molaren Mengen der Ausgangsverbindungen.

Bei dem im schwach alkalischen Bereich durchgeföhrten Reaktionsschritt können Anteile von β -Sulfatoäthylsulfonyl- oder β -Thiosulfatoäthylsulfonyl-Gruppen in Vinylsulfonyl-Gruppen übergeführt werden.

35

Gemische von beiden diazotierten Aminen der Formeln (2) und

(3) erhält man, indem man beispielsweise jedes der beiden aromatischen Amine getrennt in an und für sich üblicher Weise diazotiert und anschließend die beiden Diazoniumsalze miteinander vermischt und mit der Kupplungskomponente vereinigt oder indem man ein Gemisch beider aromatischen Amine gemeinsam diazotiert und das Gemisch dieser Diazoniumsalze mit der Kupplungskomponente vereinigt.

Die im stark sauren, bevorzugt wäßrigen Medium zuerst erfolgende Umsetzung wird bevorzugt in einem pH-Bereich zwischen 0 und 3, insbesondere zwischen 0,5 und 2,5, durchgeführt. Die Kupplungstemperatur kann im Bereich zwischen 0°C und 30°C gewählt werden; bevorzugt liegt sie zwischen 5 und 25°C. Die Kupplung wird sodann im schwach sauren bis schwach alkalischen Medium weitergeführt; als pH kann ein Wert zwischen 4 und 8 gewählt werden. Bevorzugt wird die Umsetzung bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 7 durchgeführt. Auch hier kann die Reaktionstemperatur in einem Bereich zwischen 0 und 30°C gewählt werden; bevorzugt führt man die Kupplung jedoch bei einer Temperatur zwischen 5 und 25°C durch.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise folgendermaßen ausgeführt werden: Man vermischt die wäßrigen Lösungen oder Suspensionen bzw. die Lösung oder die Suspension der Diazoniumsalze beider aromatischen Amine der Formeln (2) und (3) mit einer wäßrigen Lösung oder Suspension der Kupplungskomponente der Formel (4) und stellt erforderlichfalls einen stark sauren, vorzugsweise salzsäuren, pH-Bereich, insbesondere bevorzugt einen pH-Wert zwischen 0 und 3 ein. Man röhrt bei einer Temperatur zwischen 0 und 30°C, vorzugsweise 5 und 25°C, mehrere Stunden, wie 4 bis 12 Stunden, und stellt sodann mittels eines säurebindenden Mittels einen schwach sauren bis schwach alkalischen pH-Bereich ein, wobei der pH-Wert bevorzugt zwischen 4,5 und 7 gewählt wird. Man röhrt in diesem pH-Bereich bei einer Temperatur zwischen 0 und 30°C, bevorzugt 5 und 25°C, wenige Stunden, wie

2 bis 6 Stunden, weiter und isoliert sodann die gebildete Disazoverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1) auf übliche Weise.

- 5 Als säurebindende Mittel zur Einstellung des schwach sauren bis schwach alkalischen pH-Bereiches während der Kupplungsreaktion werden vorzugsweise die Alkali- oder Erdalkalimetallsalze von schwachen anorganischen oder organischen Säuren, so der Kohlensäure, der Essigsäure, der Borsäure, 10 der Oxalsäure, oder die sauren oder basischen Salze der Phosphorsäure verwendet; die Alkali- und Erdalkalimetallsalze sind bevorzugt die Natrium-, Kalium- und Calciumsalze. Insbesondere eignen sich als säurebindende Mittel zur Abstumpfung des stark sauren pH-Bereiches Natrium- und 15 Kaliumcarbonat, Natriumacetat, Natriumborat und besonders vorteilhaft Natriumhydrogencarbonat.

Die Isolierung der erfindungsgemäß*) Verbindungen aus ihren Syntheseansätzen geschieht nach allgemein bekannten Methoden, so beispielsweise durch Ausfällen der Disazoverbindungen aus dem Reaktionsmedium mittels eines Elektrolyten, wie beispielsweise Natriumchlorid oder Kaliumchlorid oder aber durch Eindampfen der Reaktionslösung selbst, beispielsweise durch Sprühtrocknung. Der Syntheseansatz kann aber 25 auch selbst, falls gewünscht, gegebenenfalls nach Aufkonzentrierung und/oder Zusatz von Puffersubstanzen, direkt als Flüssigpräparation weiterverwendet werden. *) hergestellten

30 Die erfindungsgemäß hergestellten Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1) stellen Farbstoffe mit sehr guten faserreaktiven und sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften dar, die analog bekannten Applikations- und Fixiermethoden auf hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Fasermaterialien farbstarke, marineblaue bis blaustichig 35 schwarze, grünstichig schwarze, rotstichig schwarze und reinschwarze Färbungen und Drucke mit guten bis sehr guten

Echtheitseigenschaften liefern. Als solche Echtheiten können hervorgehoben werden die Lichtechnik, die Waschechtheiten, die Schweißechtheiten, die Säure- und Alkaliechtheiten sowie die Überfärb-, Meerwasser- und Wasserechtheiten.

5 Der Farbaufbau der erfindungsgemäß hergestellten Disazoverbindungen ist ausgezeichnet; ebenso liegen die Fixiergrade entsprechend den verschiedenen Applikationsverfahren außerordentlich hoch. Hydroxygruppenhaltige Fasermaterialien, mit denen die erfindungsgemäß hergestellten

10 Verbindungen vorteilhaft gefärbt werden können, sind insbesondere Cellulosefasermaterialien, wie Baumwolle. Carbonamidgruppenhaltige Fasermaterialien sind insbesondere Wolle und Seide und synthetische Polyamidfasern, wie aus Polyamid-6 oder Polyamid-6,6.

15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Disazoverbindungen sind konstitutionsmäßig mit den entsprechenden Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1) identisch, die nach dem bisher üblichen und bekannten

20 Syntheseweg durch stufenweise Kupplung der beiden Diazokomponenten mit der Kupplungskomponente der Formel (4) unter Zugabe zunächst der Diazoniumsalzverbindung der aromatischen Amins der allgemeinen Formel (2) im sauren pH-Bereich und sodann unter Zugabe der Diazoniumsalzverbindung des aromati-

25 schen Amins der Formel (3) im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich synthetisiert wurden. Dementsprechend sind auch die Farbstoffeigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Disazoverbindungen mit denen der nach dem bisher bekannten und üblichen Verfahren der stufenweisen Kupplung

30 hergestellten Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1) identisch. Es überrascht, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine einheitliche Disazoverbindung erhalten wird. Dies war nicht vorauszusehen; vielmehr mußte erwartet werden, daß man beim Einsatz des Gemisches der beiden Diazo-

35 komponenten mit der Kupplungskomponente ein Gemisch von Disazoverbindungen erhält, und zwar ein Gemisch von 4 Disazoverbindungen, von denen die eine die Verbindung der all-

gemeinen Formel (1) und eine andere deren isomere Verbindung ist, in welcher die Diazokomponente der Formel (3) o-ständig zur Aminogruppe und die Diazokomponente der Formel (2) o-ständig zur Hydroxygruppe gekuppelt hat, sowie

5 zwei weitere hiervon Disazoverbindungen sind, in welchen die beiden Diazokomponenten jeweils identisch sind, d.h. bei der einen die Diazokomponenten die der allgemeinen Formel (2), bei der anderen die Diazokomponenten die der allgemeinen Formel (3) sind.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den bisher bekannten und üblichen Verfahrensweisen zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (1) den Vorteil, daß es als Eintopf-Verfahren durchgeführt werden kann. Die beiden 15 aromatischen Amine können gemeinsam diazotiert werden, und die Kupplung kann im gleichen Gefäß erfolgen. Der apparative und arbeitszeitmäßige Aufwand zur Herstellung der Disazo- verbindungen wird somit deutlich vermindert, was in der Technik einen erheblichen Vorteil mit sich bringt.

20

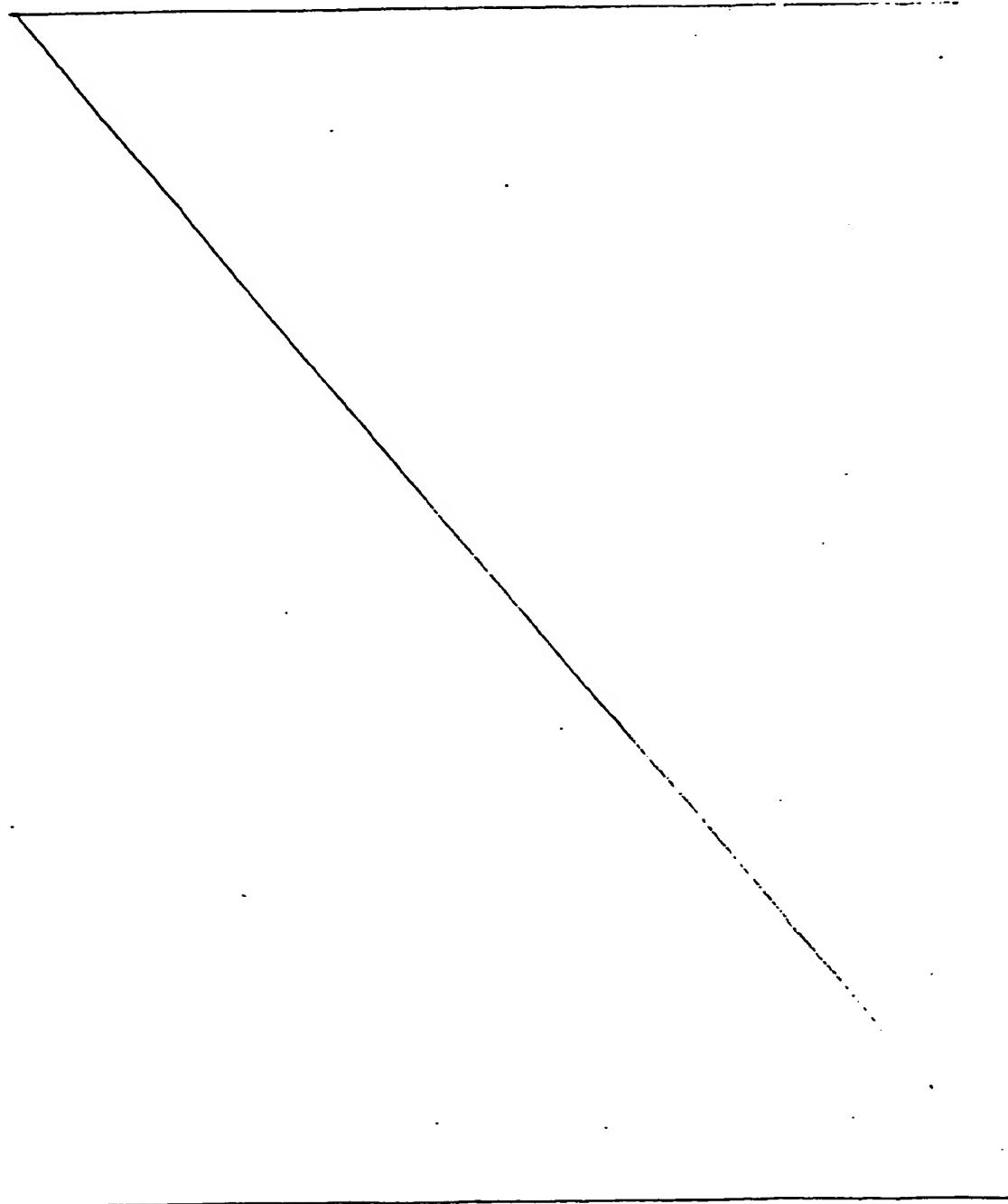
Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1), in welcher R¹ für ein Chlor- oder Bromatom oder eine Sulfogruppe steht, R² ein Wasserstoffatom ist, R³ und R⁴ beide gleich 25 sind und jedes eine Methoxy- oder Äthoxygruppe bedeutet und z¹ und z² beide zueinander gleich oder voneinander verschieden sind und jedes für eine β -Thiosulfatoäthylsulfonyl-, β -Sulfatoäthylsulfonyl- oder Vinylsulfonylgruppe steht, beide bevorzugt jedoch die β -Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe 30 sind, wobei z¹ und z² beide bevorzugt jeweils in para-Stellung zu der Azogruppe gebunden sind. Insbesondere bevorzugt ist die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (1), in welcher R¹ und R² beide ein Wasserstoffatom darstellen, R³ und R⁴ beide gleich sind und jedes für die 35 Äthoxygruppe, bevorzugt die Methoxygruppe steht und z¹ und z² die obengenannten bevorzugten Bedeutungen haben, insbesondere bevorzugt jedoch beide die gleiche Bedeutung besitzen und jedes für die β -Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe steht

- 8 -

0063276

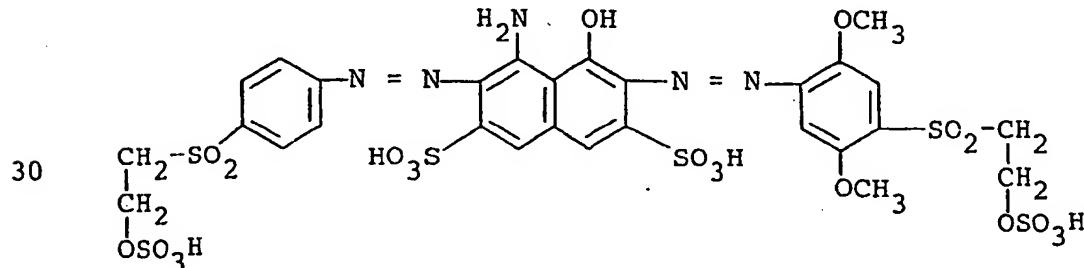
und bevorzugt in para-Stellung zur Azogruppe gebunden ist.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf Gewichtsprozent, sofern nichts anderes vermerkt. Volumenteile verhalten sich zu Gewichtsteilen wie Liter zu Kilogramm.



Beispiel 1

70,25 Teile 4- β -Sulfatoäthylsulfonyl-anilin und 85,25 Teile 4- β -Sulfatoäthylsulfonyl-2,5-dimethoxy-anilin werden in 675 Teile Wasser eingetragen und bei 20 bis 22°C innerhalb 5 einer Stunde mittels Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert von 5,3 bis 6,0 eingestellt; hierbei gehen die Aniline in Lösung. Sodann werden 107,5 Volumenteile einer 31 %igen wäßrigen Salzsäure und 475 Teile Eis zugegeben, um die Lösung kongosauer und auf eine Temperatur von 0 bis 5°C zu 10 stellen. Bei dieser Temperatur wird die Diazotierung mittels 65,5 Volumenteilen einer 40 %igen wäßrigen Natriumnitritlösung durchgeführt; anschließend wird ein geringer Überschuß an salpetriger Säure mit 0,5 Teilen Amidosulfonsäure zerstört. Sodann werden 77,8 Teile 1-Amino-8-hydroxy- 15 naphthalin-3,6-disulfonsäure zugegeben und der Ansatz 4 bis 5 Stunden bei einer Temperatur zwischen 4 und 8°C und einem pH-Wert zwischen 1 und 2 gerührt. Nach dieser Reaktionszeit trägt man innerhalb von 90 Minuten 66,7 Teile Natriumbicarbonat ein, um den Ansatz auf einen pH-Wert von 6 zu stellen; 20 es wird noch etwa 4 bis 5 Stunden nachgerührt, um die Bildung der Disazoverbindung zu vervollständigen; zu ihrer Isolierung wird die Syntheselösung sodann sprühgetrocknet. Es wird ein schwarzes, elektrolythaltiges (vorwiegend Natriumchlorid) Pulver erhalten, das 249 Teile des Natriumsalzes der Disazoverbindung der Formel 25



enthält. Diese Verbindung zeigt sehr gute faserreaktive 35 Farbstoffeigenschaften und liefert auf den für faserreaktive Farbstoffe üblichen und bekannten Applikations- und

Fixiermethoden auf den in der Beschreibung genannten Materialien, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien, grünstichig schwarze Färbungen mit sehr guten Echtheiten, die beispielsweise in der Beschreibung genannt sind.

5

Beispiele 2 bis 21

In den nachfolgenden Tabellenbeispielen 2 bis 21 werden weitere Disazoverbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1) beschrieben, die einheitlich in erfindungsgemäßer

- 10 Weise durch Umsetzung eines Gemisches der entsprechenden, dort angegebenen diazotierten Amine der allgemeinen Formeln (2) und (3) mit 1-Amino-8-hydroxy-3,6-disulfonsäure als bivalenter Kupplungskomponente, beispielsweise analog der im Beispiel 1 angegebenen Verfahrensweise, hergestellt
15 werden können. Die in der Tabelle formelmäßig angegebenen Verbindungen (1) sind in Form der freien Säure geschrieben; sie werden gemäß der Verfahrensweise des Beispiels 1 als deren Natriumsalze erhalten. Sie stellen faserreaktive Farbstoffe mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften und
20 guten Echtheiten dar, die beispielsweise Cellulosefasermaterialien in der im jeweiligen Tabellenbeispiel angegebenen Nuance färben.
-

Bsp.	Amin der Formel (2)	Amin der Formel (3)	Disazoverbindung der Formel (1)	Farbton
2	2-Brom-4- β -sulfato- α ethylsulfonyl-anilin	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$	grün-stichig schwarz
3	dito	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$	grün-stichig schwarz
4	2-Chlor-4- β -sulfato- α ethylsulfonyl-anilin	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$	grün-stichig schwarz
5	4- β -Sulfatoäthylsulfonyl-anilin	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$	marine-blau

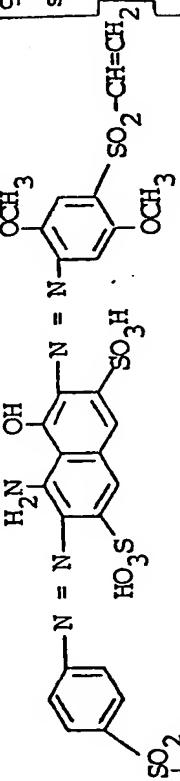
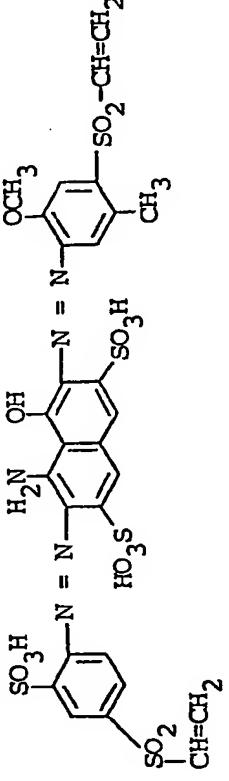
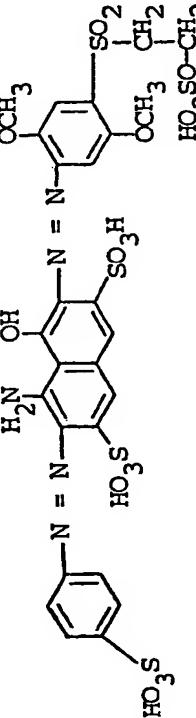
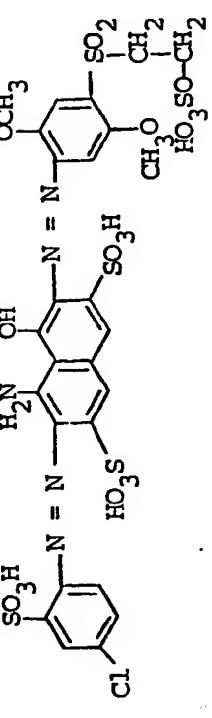
0063276

Bsp.	Amin der Formel (2)	Amin der Formel (3)	Disazoverbindung der Formel (1)	Farbton
6	4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-anilin	2-Methoxy-5- β -sulfato-äthylsulfonyl-anilin		marineblau
7	2-Brom-4- β -sulfato-äthylsulfonyl-anilin	dito		marineblau
8	dito	4-Methoxy-3- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin		schwarz
9	2,6-Dichloror-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin	2-Methoxy-5-methyl-4- β -sulfatoäthyl-sulfonyl-anilin		grünlich schwarz

0063276

- 13 -

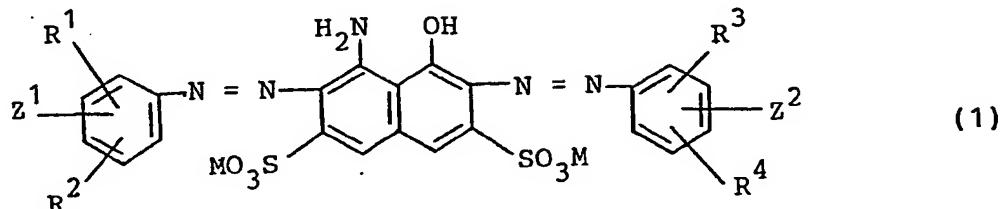
Bsp.	Amin der Formel (2)	Amin der Formel (3)	Disazoverbindung der Formel (1)	Farbton
10	2,6-Dibrom-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin			schwarz
11	2-Chlor-5- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin	dito		schwarz
12	4- β -Sulfatoäthylsulfonyl-anilin-2-sulfonsäure			marineblau
13	2-Methoxy-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin	dito		marineblau

Bsp.	Amin der Formel (2)	Amin der Formel (3)	Disazoverbindung der Formel (1)	Farbton
14	4-Vinylsulfonyl-anilin	2,5-Dimethoxy-4-vinylsulfonyl-anilin		grünstichig schwarz
15	4-Vinylsulfonyl-anilin-2-sulfon-säure	2-Methoxy-5-methyl-4-vinyl-sulfonyl-anilin		marineblau
16	Anilin-4-sulfon-säure	2,5-Dimethoxy-4-β-sulfatoäthyl-sulfonyl-anilin		grünstichig schwarz
17	4-Chlor-anilin-2-sulfonsäure	dito		grünstichig schwarz

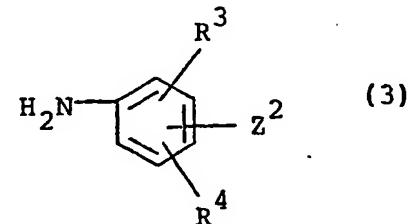
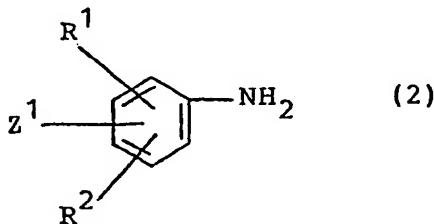
Bsp.	Amin der Formel (2)	Amin der Formel (3)	Disazoverbindung der Formel (1)	Farbton
18	2-Brom-4- β -sulfato- äthylsulfonyl- anilin	2-Methoxy-4- β -sulfa- toäthylsulfonyl- anilin		schwarz
19	Anilin-4-sulfon- säure	2-Methoxy-5-methyl- 4- β -sulfatoäthyl- sulfonyl-anilin		marineblau
20	Anilin-2-sulfon- säure	2,5-Dimethoxy-4- β - sulfatoäthylsul- fonyl-anilin		marineblau
21	Anilin-4-sulfon- säure	2-Methoxy-5- β -sul- fatoäthylsulfonyl- anilin		marineblau

Patentansprüche:

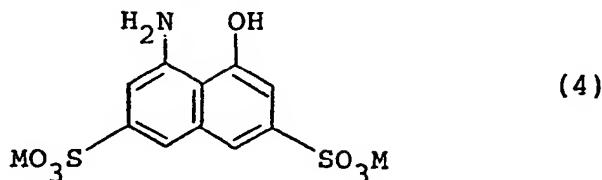
1. Verfahren zur Herstellung von Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1)



in welcher R¹ ein Wasserstoffatom, ein Chlor- oder Bromatom oder eine Sulfogruppe bedeutet, R² ein Wasserstoffatom oder ein Chlor- oder ein Bromatom ist, R³ für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen steht und R⁴
 5 und z¹ eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet sowie z¹ und z² jedes im Benzolkern in meta- oder para-Stellung
 10 zur Azogruppe gebunden ist und jedes für ein Wasserstoffatom, die β -Thiosulfatoäthylsulfonyl-Gruppe, die Vinylsulfonyl-Gruppe oder die β -Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe
 15 steht, wobei z¹ und z² beide zueinander gleich oder von-
 einander verschieden sein können, jedoch mit der Maßgabe,
 daß beide nicht gleichzeitig für ein Wasserstoffatom
 20 stehen, und M ein Wasserstoffatom oder das Äquivalent eines Metalls darstellt und die Formelreste R¹, R², R³, R⁴ und M zueinander gleich oder voneinander verschieden sowie zu z¹ und z² gleich oder zueinander verschieden sind, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch zweier diazotierter aromatischer Amine der allgemeinen Formeln (2) und (3)



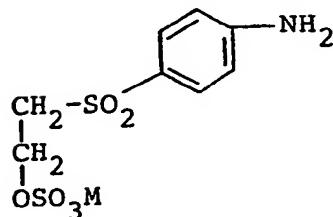
in welchen R¹, R², R³, R⁴, z¹ und z² die obengenannten Bedeutungen haben, mit einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (4)



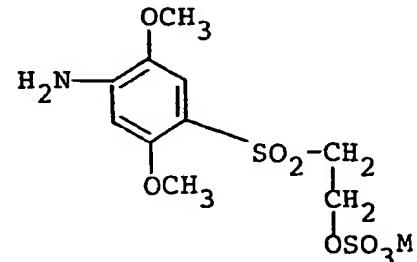
- 5 mit M der obengenannten Bedeutung zuerst im stark sauren Bereich und sodann im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich umgesetzt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den dort angegebenen allgemeinen Formeln (1), (2), (3) und (4) R¹ ein Chlor- oder Bromatom oder eine Sulfogruppe bedeutet, R² ein Wasserstoffatom ist, R³ und R⁴ beide gleiche Bedeutungen besitzen und jedes eine Methoxy- oder Äthoxygruppe bedeutet, z¹ und z² zueinander gleich oder voneinander verschieden sind und jedes eine β -Thiosulfatoäthylsulfonyl-Gruppe, eine β -Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe oder die Vinylsulfonyl-Gruppe bedeutet und M die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt.
- 15 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den dort angegebenen allgemeinen Formeln (1), (2), (3) und (4) R¹ und R² beide ein Wasserstoffatom bedeuten, R³ und R⁴ beide gleich sind und jedes eine Methoxy- oder Äthoxygruppe darstellt, z¹ und z² zueinander gleich oder voneinander verschieden sind und jedes eine β -Thiosulfatoäthylsulfonyl- oder β -Sulfatoäthylsulfonyl- oder Vinylsulfonyl-Gruppe ist und M die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt.
- 25 30 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß z¹ und z² beide gleich sind und jedes für die β -Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe steht.

5. Verfahren nach Anspruch 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß z¹ und z² jedes jeweils in para-Stellung zur Azogruppe gebunden ist.

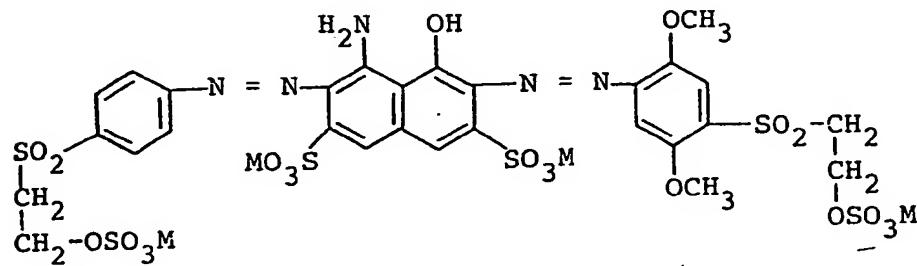
5 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch zweier diazotierter aromatischer Amine der Formeln



und



10 in welchen M die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen, mit einer Verbindung der in Anspruch 1 genannten und definierten allgemeinen Formel (4) zur Verbindung der Formel



15 in welcher M die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt, kuppelt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß M jeweils für Natrium oder Kalium steht.

